

DOI:10.3969/j.issn.1674-1951.2021.07.006

花状二硫化锡的储钠性能研究

Sodium storage performance of flower-like SnS_2

位帅洁^{a,b}, 李帅辉^c, 赵志鹏^{a,b*}, 李丹^{a,b}

WEI Shuaijie^{a,b}, LI Shuaihui^c, ZHAO Zhipeng^{a,b*}, LI Dan^{a,b}

(郑州大学 a. 化学学院; b. 绿色催化中心; c. 软件学院, 郑州 450001)

(a. College of Chemistry; b. Green Catalysis Center; c. School of Software, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

摘要: 随着锂资源的消耗和碳中和背景下以可再生能源为主体的新型电力系统对大规模储能设备要求的提高, 钠离子电池成为目前电化学能源工程研究的热点。以硫代乙酰胺为硫源, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为锡源, 通过温和的水热法制备得到了一系列具有纳米多孔片层和开放的结构框架的三维花状 SnS_2 。结合 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、比表面分析、电化学性能测试等对 SnS_2 材料的形貌、结构、比表面积等物理性质和电化学性质进行了表征, 结果显示: 水热时间为 4 h (4 h- SnS_2) 制备得到的 SnS_2 结晶性最好且形貌均一, 组成花状结构的纳米片层较薄且具有较大的比表面积 ($196.39 \text{ m}^2/\text{g}$), 有利于缩短 Na^+ 的传输路径、电解液充分接触以及电子在相界面间的传递和转移, 从而提高 SnS_2 的储钠性能; 4 h- SnS_2 在 1 A/g 的电流密度下循环 150 次后放电比容量仍然能保持在 $526.8 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$ 。为以 SnS_2 作为负极材料的钠离子电池的规模化制备以及钠离子电池的应用研究提供了基础数据。

关键词: 碳中和; 可再生能源; 储能电池; 钠离子电池; 负极材料; 二硫化锡; 花状结构; 倍率性能; 循环性能

中图分类号: TM 912; O 646

文献标志码: A

文章编号: 1674-1951(2021)07-0037-05

Abstract: With the increasing consumption of lithium resources and the improvement of renewable energy-based modern electric system's requirements for large-scale energy storage equipment in the context of pursuing carbon neutrality, sodium ion batteries have become the hot spot of electrochemical energy engineering research at present. Using thioacetamide as sulfur source and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as tin source, a series of three-dimensional flower-like SnS_2 with nanoporous lamellae and open frameworks were prepared by a mild hydrothermal method. The physical and electrochemical properties such as morphology, structure and specific surface area of the flower-like SnS_2 were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, specific surface analysis and electrochemical performance test. The results show that the SnS_2 prepared with a hydrothermal time of 4 h (4 h- SnS_2) processes the best crystallinity and uniform morphology. The nano-lamellae composing the flower-like structure are thin and of a large specific surface area ($196.39 \text{ m}^2/\text{g}$), which is beneficial for shortening the Na^+ transport path, and facilitating the full contact to electrolyte and the transfer of electrons between phase interfaces. Thus, the sodium storage performance of SnS_2 can be improved. The specific discharge capacity of 4 h- SnS_2 is maintained at $526.8 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$ after 150 cycles at a current density of 1 A/g . This work provides basic fundamental data for the large-scale preparation and research of sodium ion batteries with SnS_2 as anode material.

Keywords: carbon neutrality; renewable energy; energy storage battery; sodium ion battery; anode material; SnS_2 ; flower-like structure; rate capability; cycling performance

0 引言

2020 年 9 月, 我国政府宣布中国将“采取更加有力的政策和措施, 二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值, 努力争取 2060 年前实现碳中和”。2021 年

3 月, 中央财经委员会第九次会议强调, 要把“双碳”目标纳入生态文明建设整体布局, 构建以可再生能源为主体的新型电力系统^[1]。储能技术是实现上述目标的重要基础装备和关键支撑技术。目前, 由于锂资源的稀缺性和大规模锂离子电池设备的广泛使用, 发展具有与锂离子电池的物理化学性能相近且资源充沛、成本低廉的储能电池体系刻不容缓。钠资源在地壳中的储备极其丰富, 负极材料的集流

收稿日期: 2021-06-01; 修回日期: 2021-07-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(21701144)

体可以选用成本较低的铝箔,因此,钠离子电池具有极大的价格优势;同时,钠离子电池的电化学工作原理与锂离子电池相似,锂离子电池的生产设备也适用于钠离子电池的组装与生产,进一步提高了钠离子电池的综合优势性能。然而,大离子半径(钠离子半径为 0.102 nm)导致较慢的动力学速率,使钠离子电池的大规模储能应用面临较大的技术挑战,因此,寻找能够提供快速电荷转移能力的钠离子电池负极材料显得尤为迫切^[2-4]。

金属硫化物(MS)具有较高的理论比容量及比金属氧化物高的电导率,受到研究者的广泛关注。与相应的金属氧化物相比,金属硫化物中的 M—S 键弱,有利于金属硫化物与钠离子发生转换反应^[5-7];同时,钠离子嵌入反应的生成产物为硫化钠,相对锂离子电池还原反应产物氧化钠,其反应可逆性高且赋予钠离子电池较高的首次库伦效率。目前,作为钠离子电池负极材料的金属硫化物有硫化钴、硫化钼、硫化锰、硫化铁、硫化锌、硫化锑、硫化锡等。以硫化锡基材料研究为例,Li 等^[8]通过水热法和热沉积法合成了蛋黄结构的 SnS_2/C 复合材料,坚固的碳壳能有效缓冲 SnS_2 循环过程中出现的体积膨胀,在 0.1 A/g 的电流密度下经过 100 次循环后可维持 690 (mA·h)/g 的容量。Zhu 等^[9]通过水热法成功合成了神经网络结构的 SnS_2/CNTs 复合材料, SnS_2 被碳纳米管串成薄片,形成分层的多孔结构,对电解液的扩散和电子传输十分有效。Wang 等^[10]报道了在锂离子电池和钠离子电池的碳纸上生长具有垂直取向的 SnS_2 纳米片阵列的合理设计,独特的混合体系结构提供了足够的电极、电解液相互作用区域,快速的电子、离子传输和有效的体积调节能力,从而实现了高稳定的电化学性能以及 SnS_2 的快速反应动力学。

在电化学反应过程中,硫化锡兼具转化反应机理和合金反应机理,通常涉及多个钠离子反应,因此具有较高的理论比容量。另外,环保无毒、反应活性较高和合成较为简单的优点也使硫化锡钠离子电池负极材料受到较为广泛的关注^[11-13]。针对硫化锡材料在电化学反应过程中体积变化较大的缺点,可通过材料结构纳米化和包覆碳材料这 2 种方便可行的方法进行改性,不仅可以缩短离子/电子传输通道、增加反应活性位点、提高材料在电解液中的浸湿性,同时可以有效抑制电化学反应过程中的体积膨胀并防止电极材料从集流体上脱落。

本文以硫代乙酰胺为硫源, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为锡源,通过温和的水热法制备得到了一系列具有纳米多孔片层和开放结构框架的三维花状 SnS_2 ,该材料具

有较高的机械强度和较稳定的结构,可应对钠离子在嵌入和脱出过程中出现的体积膨胀及收缩,表现出令人满意的电化学性能。

1 试验部分

将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到无水乙醇中搅拌 0.5 h,之后加入少量的浓盐酸继续搅拌至溶液澄清;将适量硫代乙酰胺加入上述溶液中搅拌 1.0 h 后转移至高压反应釜,于 180 °C 下反应 2, 4, 6 h;反应结束后,采用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤数次,于真空干燥箱中烘干(如图 1 所示)。将通过水热法得到的 SnS_2 、聚偏氟乙烯(PVDF)、科琴黑以 8:1:1 的比例进行研磨,用 N-甲基吡咯烷酮作为分散剂,将制好的浆料均匀涂在铜箔上并在 120 °C 下烘干若干小时作为电极片。

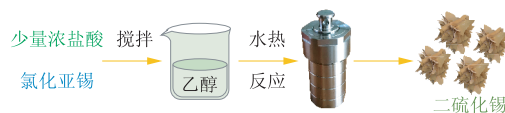


图 1 SnS_2 样品制备流程

Fig. 1 Preparation of SnS_2 samples

SnS_2 物理性质表征。采用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)表征样品形貌;通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)测试样品的晶型和结晶度(X 射线波长为 1.540 6 nm,衍射角范围为 5°~90°);以 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品的价态和组成进行表征;采用 ASAP2020M 比表面及微/介孔物理吸附分析仪分析样品的比表面积和孔径分布。

电池装配及电化学性能表征。以钠箔为对电极,以 1 mol/L 的 NaClO_4 为溶质、体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二甲酯(DMC)为溶剂制成电解液,以玻璃纤维为隔膜,以 CR2032 型组件为电池壳,于手套箱中进行扣式电池组装。采用蓝电工作站和 CHI660E 电化学工作站进行电化学性能测试,包括交流阻抗、倍率性能、循环性能、循环伏安测试等。

2 试验结果与讨论

2.1 光谱测试

溶剂热反应时间为 2, 4, 6 h 下合成的 SnS_2 产物分别用 2 h- SnS_2 , 4 h- SnS_2 , 6 h- SnS_2 表示。图 2a 为 3 个样品的 XRD 图,所有的衍射峰都归属于六方相 SnS_2 (标准卡号为 JCPDS No. 23-0677)且无杂质峰出现,说明成功地通过溶剂热反应一步合成了二硫化锡。图 2b 为 3 个样品的拉曼光谱图,其中位于 312 cm^{-1} 处的峰可归属于硫锡键的 A_{1g} 振动模式。

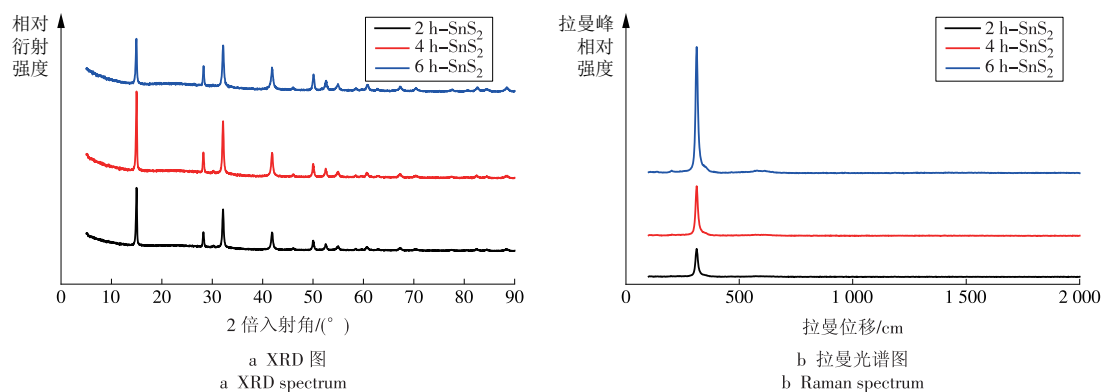


图 2 样品 XRD 图及拉曼光谱图

Fig. 2 XRD spectrum and Raman spectrum of the samples

2.2 形貌表征与比表面积测试分析

图 3 可说明溶剂热反应过程对材料形貌的影响:反应 2 h 时,样品即形成花状结构;随着反应时

间的增加,SnS₂ 片层结构也在发生变化;4 h-SnS₂ 样品呈现片层较均匀的花状三维结构,但当反应时间增加到 6 h 时,SnS₂ 的花状结构发生破碎并团聚。

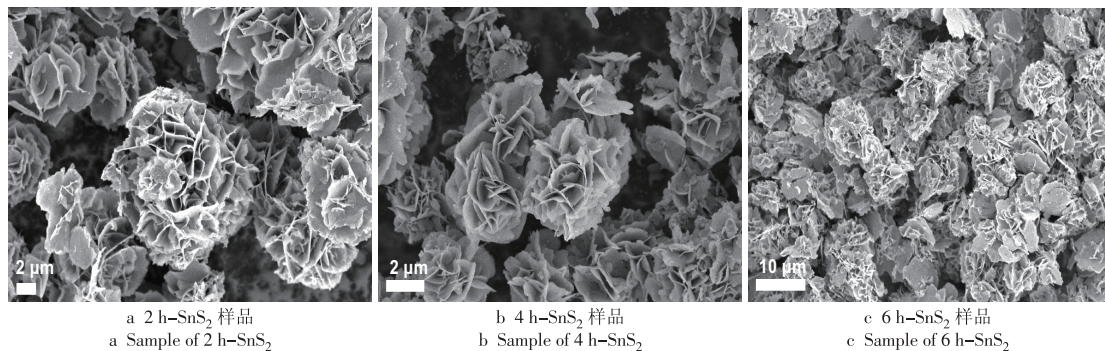


图 3 样品 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the samples

图 4 为 3 个样品花瓣部位的 TEM 图及局部放大图。由放大图可知,4 h-SnS₂ 样品呈现多孔结构。

图 5 为 4 h-SnS₂ 样品的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布,由图 5 可知:该材料的比表面积为 196.39 m²/g;该材料大部分孔径为 10 nm 左右,拥有较多的介孔结构,有利于缩短钠离子的迁移路径,增加钠离子吸附和反应位点,同时有利于电解液的浸湿,进而使该材料具有相对较好的电化学性质。

2.3 电化学性能测试

图 6 为 4 h-SnS₂ 样品在 0.1 mV/s 扫描速度下前 3 次的循环伏安图和不同扫描速度下的循环伏安图。从图 6a 可见,在第 1 次循环 1.80, 1.20, 0.50 V 处有较强的还原峰,分别对应钠离子的嵌入、转化反应和合金反应过程。由图 6b 可知:充电过程中,0.40 V 处的氧化峰对应于锡钠合金的脱合金过程,而位于 1.35 V 的氧化峰则可归属于 Sn 与 Na₂S 的逆转化过程;随着扫描速度的增加,转化/逆转化反应以及合金/脱合金反应峰都变得不清晰,逐渐呈现电容性质。

图 7 为 3 个样品的循环性能图和倍率性能图。相对于 6 h-SnS₂, 2 h-SnS₂ 样品, 4 h-SnS₂ 样品表现出

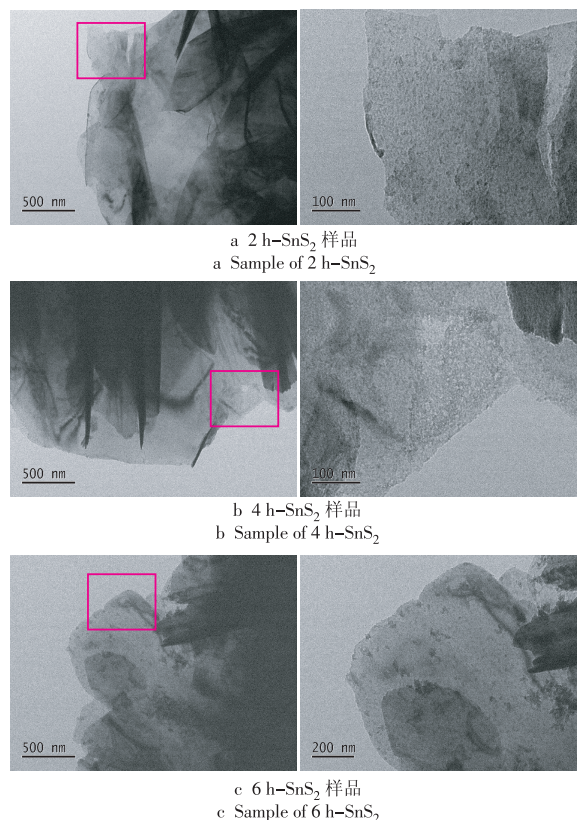


图 4 样品 TEM 图及局部放大图

Fig. 4 TEM and partial amplified images of the samples

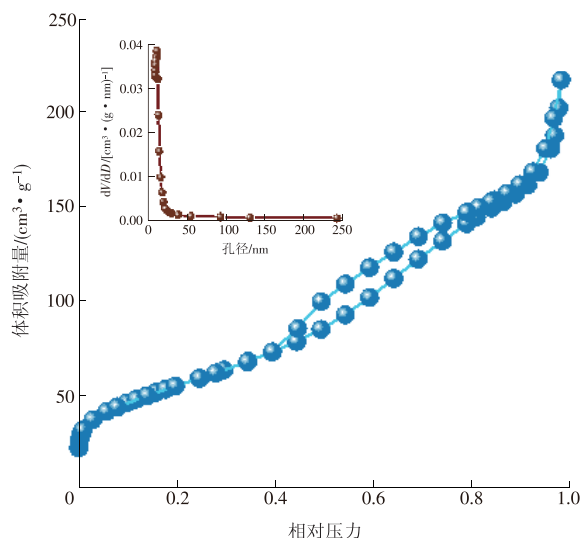
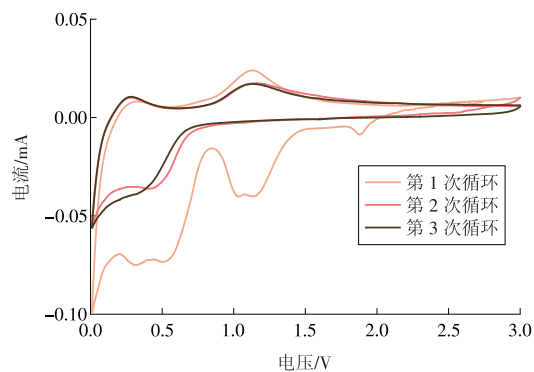
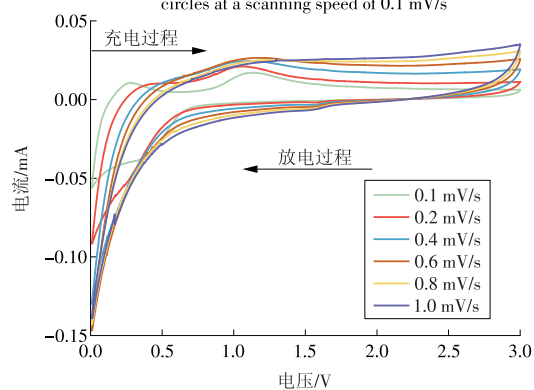


图5 4 h-SnS₂样品的N₂吸脱附曲线及孔径分布
Fig. 5 N₂ adsorption and desorption curves and pore size distribution of the 4 h-SnS₂ sample



a 0.1 mV/s 扫描速度下前 3 圈的循环伏安图
a Cyclic voltammetry curves in the first three circles at a scanning speed of 0.1 mV/s



b 不同扫描速度下的循环伏安图
b Cyclic voltammetry curves at different scanning speeds

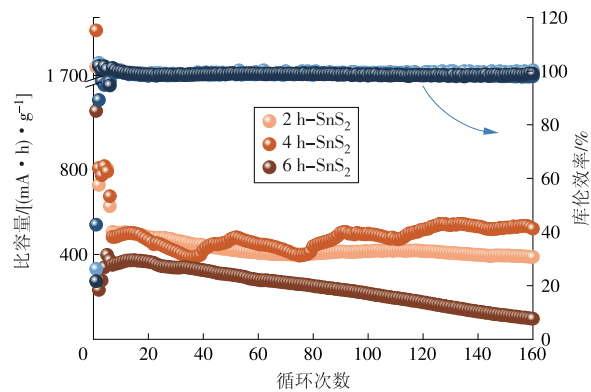
图6 4 h-SnS₂样品的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammetry of the 4 h-SnS₂ sample

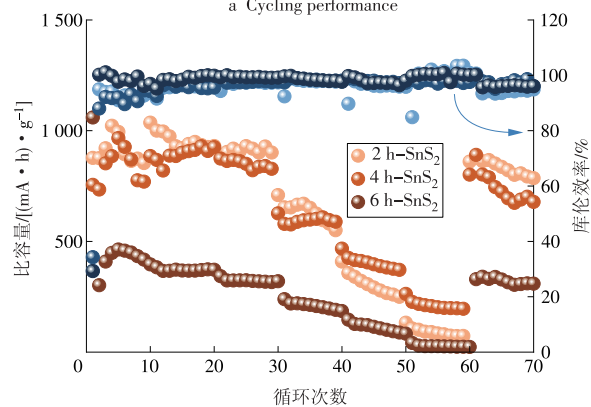
较为稳定的恒电流循环性能。其中,4 h-SnS₂样品在 1 A/g 的电流密度下容量呈上升趋势,循环 150 次后的容量为 526.8 (mA·h)/g,高于 2 h-SnS₂样品的 394.4 (mA·h)/g,而 6 h-SnS₂样品的容量仅为 113.3 (mA·h)/g。

与 2 h-SnS₂,6 h-SnS₂样品相比,4 h-SnS₂样品同样表现出了较好的倍率性能。电流密度为 0.1,

0.2,0.5,1.0,2.0 A/g 时,4 h-SnS₂的比容量分别为 1 163.9,1 079.7,835.8,524.6,228.2 (mA·h)/g。当电流密度重新回到 0.1 A/g 时,该材料呈现出明显的容量衰减,其原因可以归结为较大电流密度下的充放电过程破坏了 SnS₂材料的结构稳定性,使活性材料的比例逐渐减小,继而造成了容量的逐渐衰减。



a 循环性能图
a Cycling performance



b 倍率性能图
b Rate capability

图7 样品循环性能图和倍率性能图

Fig. 7 Cycling performance and rate capability of the samples

图 8 为 3 个样品的交流阻抗图。由图 8 可知,2 h-SnS₂样品的传荷电阻较低,但 4 h-SnS₂样品的钠离子扩散速率更快。电荷传递显示出电容特性。

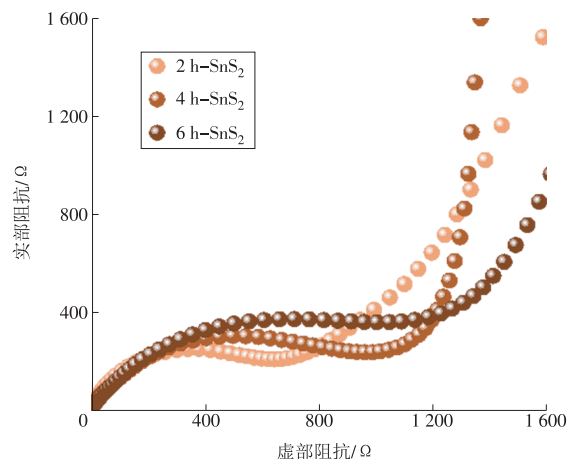


图8 样品交流阻抗图

Fig. 8 AC impedance of the samples

3 结论

本文通过溶剂热法成功制备出了花状结构的二硫化锡,研究了不同水热反应时间对形貌的影响。结果表明,反应4 h的样品展现了较为均匀的三维花状结构,比表面积大且具有介孔结构。该材料表现出了良好的电化学性能,在1 A/g的电流密度下循环150次之后放电比容量仍然能保持在526.8 (mA·h)/g, 2 A/g的电流密度下,放电比容量为263.0 (mA·h)/g。优良的性能可归结于均匀的形貌和多孔性质赋予材料较短的离子通道、丰富的反应活性位点和较高的结构稳定性。

参考文献:

- [1]赵国涛,钱国明,王盛.“双碳”目标下绿色电力低碳发展的路径分析[J].华电技术,2021,43(6):11-20.
ZHAO Guotao, QIAN Guoming, WANG Sheng. Analysis on green and low-carbon development path for power industry to realize carbon peak and carbon neutrality [J]. Huadian Technology, 2021, 43(6): 11-20.
- [2]刘创,卢海燕,曹余良.钠离子电池合金类负极材料的研究进展[J].中国材料进展,2017,36(10):718-721.
LIU Chuang, LU Haiyan, CAO Yuliang. Research progress on alloy anode materials for sodium ion batteries [J]. Materials China, 2017, 36(10): 718-721.
- [3]PRIKHODCHENKO P V, YU D, BATBYAL S K, et al. Nanocrystalline tin disulfide coating of reduced graphene oxide produced by the peroxostannate deposition route for sodium ion battery anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(22):8431-8437.
- [4]JIN T, HAN Q Q, WANG Y J, et al. 1D nanomaterials: Design, synthesis, and applications in sodium-ion batteries [J]. Small, 2018, 14(2):1703086.
- [5]ZHOU T F, PANG W K, ZHANG C F, et al. Enhanced sodium-ion battery performance by structural phase transition from two-dimensional hexagonal-SnS₂ to orthorhombic-SnS [J]. ACS Nano, 2014, 8(8):8323-8333.
- [6]ZHANG Y, SU H, WANG C P, et al. Heterostructured SnS/TiO₂@C hollow nanospheres for superior lithium and sodium storage[J]. Nanoscale, 2019, 11(27):12846-12852.
- [7]ZHAO Z P, SU H, LI S H, et al. Ball-in-ball structured SnO₂@FeOOH@C nanospheres toward advanced anode material for sodium ion batteries [J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 838:155394.
- [8]LI X, ZHAO Y, YAO Q Q, et al. Encapsulating SnS₂ nanosheets into hollow carbon sphere: A yolk-shell SnS₂@C composite with enhanced sodium storage performance [J]. Electrochimica Acta, 2018, 270:1-8.
- [9]ZHU L, YANG X X, XIANG Y H, et al. Neurons-system-like structured SnS₂/CNTs composite for high-performance sodium-ion battery anode [J]. Rare Metals, 2021, 40: 1383-1390.
- [10]WANG J G, SUN H H, LIU H Y, et al. Edge-oriented SnS₂ nanosheet arrays on carbon paper as advanced binder-free anodes for Li-ion and Na-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(44):23115-23122.
- [11]WU L, HU X H, QIAN J F, et al. A Sn-SnS-C nanocomposite as anode host materials for Na-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(24): 7181-7184.
- [12]LI S H, ZHAO Z P, LI C Q, et al. SnS₂@C hollow nanospheres with robust structural stability as highperformance anodes for sodium ion batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2019(1): 241-249.
- [13]ZHENG Y, ZHOU T F, ZHANG C F, et al. Boosted charge transfer in SnS/SnO₂ heterostructures: Toward high rate capability for sodium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(10):3408-3413.

(本文责编:刘芳)

作者简介:

位帅洁(2002—),女,河南南乐人,从事电池储能技术研究(E-mail: 18839350564@139.com)。

赵志鹏(1992—),男,山西灵丘人,在读博士研究生,从事电池储能技术研究(E-mail: 13223020581@163.com)。